

СТРУКТУРА ТА ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ NaPF_6 У СУМІШАХ ЕТИЛЕНКАРБОНАТУ З ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ ДЛЯ НАТРІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ: МД МОДЕЛЮВАННЯ

А.В. Боровик^a, Я.В. Колесник^b, О.М. Калугін^c

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

a) ✉ nassty.ja@gmail.com

b) ✉ ykolesnik@karazin.ua

c) ✉ onkalugin@gmail.com

 <https://orcid.org/0009-0001-0095-4424>

 <https://orcid.org/0000-0002-9569-4556>

 <https://orcid.org/0000-0003-3273-9259>

Натрій-іонні акумулятори (SIBs) потенційно можуть стати новими ефективними пристроями зберігання електричної енергії. Однак, на даний момент основною проблемою є відсутність чіткої технології їх виготовлення. Для промислового виробництва SIBs необхідно розробити катодні та анодні матеріали, а також підібрати оптимальний склад електроліту. З цією метою за допомогою методів молекулярно-динамічного моделювання нами було розраховано густину, в'язкість, електропровідність та коефіцієнти дифузії для систем NaPF_6 у бінарному розчиннику EC:DMC (15:85 wt%, 30:70 wt% та 50:50 wt%), а також розглянуто їх структурні властивості.

Структура сольватної оболонки катіонів та аніонів була вивчена в рамках функцій радіального розподілу та поточних координатних чисел. Результати вказують на більш структуровану сольватну оболонку катіонів Na^+ , аніж аніонів PF_6^- .

Дослідження транспортних властивостей показало, що найбільш підходящими електролітами для виготовлення натрій-іонних акумуляторів є системи, у яких EC:DMC=15:85 wt%. Це пов'язано з тим, що електроліт саме цього складу виявив найменші величини в'язкості в області всіх концентрацій, а також найвищі значення електропровідності. Коефіцієнти дифузії Na^+ для цієї системи також набувають найвищих значень у порівнянні з електролітами іншого складу, що є переконливим аргументом у її майбутньому застосуванні у натрій-іонних акумуляторах.

Ключові слова: молекулярно-динамічне моделювання, натрій-іонні акумулятори, натрій гексафторофосфат, етиленкарбонат, диметилкарбонат, структурні властивості, транспортні властивості, MDNAES.

Вступ

На сьогоднішній день наука розвивається дуже стрімко, що призводить до винаходу передових технологій у різних галузях. Зокрема, велику увагу привернула методика виробництва та зберігання енергії для повсякденного застосування. За останні роки набули популярності літій-іонні акумулятори (LIBs), які завдяки високій енергетичній щільності, невеликій вазі та малому саморозрядженню широко застосовують у більшості мобільних електронних пристроях та транспортних засобах з електричним двигуном. Однак, одним з недоліків цього виду акумуляторів є обмежена доступність Літію, наслідком чого є зростання цін на LIBs. Таким чином, постає актуальне питання щодо створення альтернативних пристроїв зберігання електричної енергії, які б задовольняли потреби споживачів на високому рівні.

Натрій-іонні акумулятори (SIBs) – це нове покоління акумуляторів, яке наразі вважається найкращою альтернативою LIBs, оскільки Натрій широко доступний та має схожі хімічні властивості з Літієм. Велика кількість ресурсів і набагато нижча вартість мінеральної сировини, з якої виробляється карбонат натрію, порівняно з карбонатом літію, є переконливим обґрунтуванням для розвитку SIBs. Також слід зазначити, що, на відміну від літій-іонних акумуляторів, SIBs можна зберігати у повністю розрядженому стані, що зведе до мінімуму небезпеку їх транспортування. На сьогоднішній день немає загально визнаних рекомендацій щодо матеріалів для виготовлення натрій-іонних акумуляторів, хоча, в основному, компоненти батареї та механізм накопичення електроенергії SIBs та LIBs є однаковими, за винятком носіїв іонів.

По-перше, актуальним питанням для промислового виробництва натрій-іонних акумуляторів залишається правильний вибір матеріалу електродів. По-друге, необхідно підібрати тип

електроліту так, щоби досягти максимальної практичності у поєднанні з безпекою акумуляторів. Все це потребує досить багато часу та масштабного фінансування.

Молекулярно-динамічне моделювання є альтернативним вирішенням вище поставленої проблеми, оскільки має ряд переваг над дослідженнями у лабораторіях, такі як швидкість виконання експерименту, а також його дешевизна.

У цій статті розглядається питання створення оптимального складу органічного рідкого електроліту, який потенційно можна використовувати у натрій-іонних акумуляторах. У якості об'єктів дослідження нами було обрано три системи на основі солі натрій гексафторофосфату(V), розчиненій у суміші етиленкарбонату та диметилкарбонату у різних співвідношеннях. Наш вибір даних систем можна пояснити тим, що у випадку LIBs електроліт саме такого складу є найбільш популярним, завдяки його високій іонній провідності при досить низьких значеннях в'язкості. Тому вивчення об'єкту, у якому Літій замінено на Натрій викликає сильний науковий інтерес. Отже, основною метою даної роботи було прогнозування електричної провідності розчинів NaPF₆ у змішаних розчинниках.

Методологія

Деталі молекулярно-динамічного моделювання. Для МД моделювання NaPF₆ у бінарній суміші EC:DMC було вибрано системи різних концентрацій солі із співвідношенням молекул розчинників 50:50, 30:70 та 15:85 за масою. Кількість частинок катіону, аніону та молекул розчинника наведено у Таблиці 1. Кількість молекул EC та DMC для кожної системи розраховувалась відповідно до заданих масових співвідношень, із сумарною кількістю близько 250 молекул.

Всі розрахунки реалізовані у програмному пакеті MDNAES. Моделювання було проведено у *NPT* ансамблі при температурі 298.15 K та тиску 1 атм за допомогою термостату і баростату Берендсена. Час релаксації становив $\tau_T = 5$ пс та $\tau_P/\beta = 2 \cdot 10^6$ пс·атм, відповідно. Тривалість підготовчого запуску моделювання складала 10 пс. Далі врівноваження кожної системи проводилось протягом 1 нс з кроком інтегрування 2 фс (для внутрішньомолекулярних потенціалів 0.25 фс). Розрахунок властивостей систем на одному етапі тривав 2 нс, крок інтегрування – 2 фс. Для зниження випадкової похибки визначення кількісних характеристик модельованих систем для кожної із них було проведено 50 незалежних послідовних моделювань сумарною тривалістю 100 нс.

У таблиці 1 наведено експериментальні величини густини, розраховані з даних статті [12] шляхом інтерполяції, яка була використана в роботі для валідації використаних моделей.

Таблиця 1. Склад модельованих систем NaPF₆ у бінарній суміші EC:DMC
Table 1. Composition of modeled systems of NaPF₆ in binary mixtures of EC:DMC

c(NaPF ₆), моль/л	Кількість Na ⁺	Кількість PF ₆ ⁻	Кількість EC	Кількість DMC	Експериментальна густина ρ , кг/м ³
0.25	5	5	EC:DMC = 50:50 wt% 126	123	1230
0.50	10	10			1250
0.75	15	15			1270
1.00	20	20	EC:DMC = 30:70 wt% 76	173	1289
1.25	25	25			1309
1.50	30	30			1329
1.75	35	35	EC:DMC = 15:85 wt% 40	210	1349
2.00	40	40			1368
2.25	45	45			1388

Структурні властивості NaPF₆ у бінарних сумішах EC:DMC були проаналізовані за допомогою функцій радіального розподілу (ФРП) та поточного координаційного числа (ПКЧ). Дані функції були розраховані за рівняннями 1 та 2 відповідно.

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N} \frac{n_j(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (1)$$

$$n_{ij}(r) = \frac{N_j - \delta_{ij}}{V} \int_0^r 4\pi r^2 g_{ij}(r) dr \quad (2)$$

Де $n_{ij}(r)$ — середня кількість атомів сорту j , що знаходяться на відстані $r..r+\Delta r$ від центрального атому (сорту i).

У роботі були розраховані електрична провідність, в'язкість та коефіцієнти дифузії для розчинів.

Електричну провідність обчислювали за рівнянням Гріна-Кубо (рівняння 3) з автокореляційної функції миттєвого струму для рівноважної системи.

В'язкість обчислювали за рівнянням Гріна-Кубо (рівняння 4) з автокореляційної функції позадіагональних елементів тензора напружки для рівноважної системи.

Коефіцієнти дифузії були розраховані за рівнянням Ейнштейна (рівняння 5) на основі функцій середньоквадратичного зміщення.

$$\kappa = \frac{1}{3Vk_B T} \int_0^\infty C_{jj}(t) dt \quad (3)$$

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{J}^{\alpha\beta}(0) \mathbf{J}^{\alpha\beta}(t) \rangle \quad (4)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle (r(0) - r(t))^2 \rangle = 6Dt \quad (5)$$

Силкові поля. Структуру аніона PF_6^- та молекул розчинника ЕС та DMC представлено на Рисунку 1.

Для катіону натрію Na^+ було використано модель з OPLS-AA.

Для аніону PF_6^- параметри були взяті з моделі, запропонованої С. Lopes та ін.

Для молекул етиленкарбонату та диметилкарбонату силкові поля були взяті із роботи Дударева зі співавторами. Задля покращення результатів моделювання властивостей відповідних розчинників автори роботи оптимізували параметри узяті з моделі OPLS-AA.

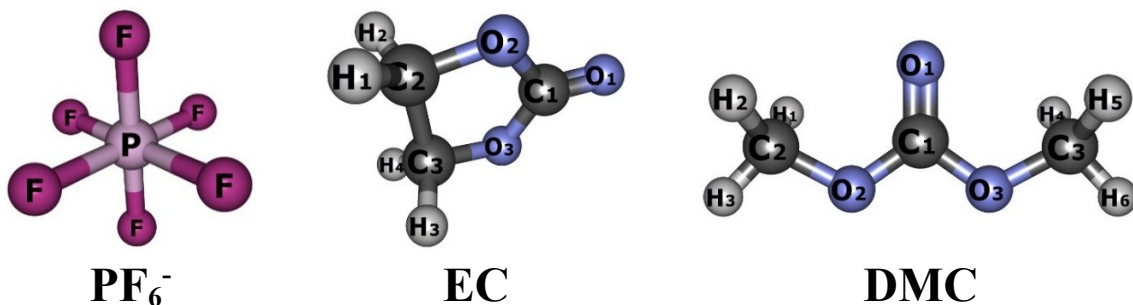


Рисунок 1. Структура аніона PF_6^- та молекул розчинника ЕС та DMC
Figure 1. Structure of the PF_6^- anion and solvent molecules EC and DMC

Для валідації обраних моделей силкових полів нами була використана густина. З Рисунку 2 бачимо добре співпадіння величин, отриманих за допомогою МД; моделювання з експериментальними для системи ЕС:DMC=50:50. Спираючись на це, ми можемо говорити про успішне подальше моделювання без змін потенціальних полів досліджуваних частинок.

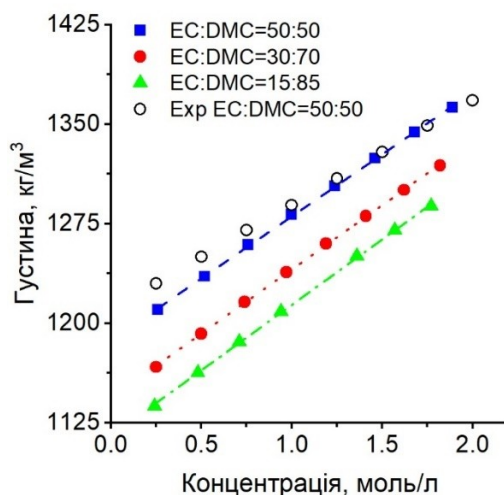


Рисунок 2. Концентраційна залежність густини розчинів NaPF_6 у EC:DMC у порівнянні з експериментальною

Figure 2. Concentration dependence of the density of the solutions of NaPF_6 in EC:DMC in comparison with the experimental one

Результати та обговорення

Структурні властивості. Структурні властивості NaPF_6 у бінарних сумішах EC:DMC були проаналізовані за допомогою функцій радіального розподілу (ФРР) та поточного координаційного числа (ПКЧ).

Для спрощення аналізували тільки ФРР між координаційними центрами іонів та молекул. На Рисунок 3 показано координаційні центри етиленкарбонату та диметилкарбонату. При аналізі ФРР пари катіон-розчинник у якості координаційного центру EC та DMC виступає атом O_1 , оскільки він має найбільш негативний заряд. В іншому випадку, для пари аніон-розчинник, координаційними центрами слугують атоми C_2/C_3 з найбільшим позитивним зарядом (дані атоми симетричні). Координаційним центром PF_6^- є атом Фосфору.

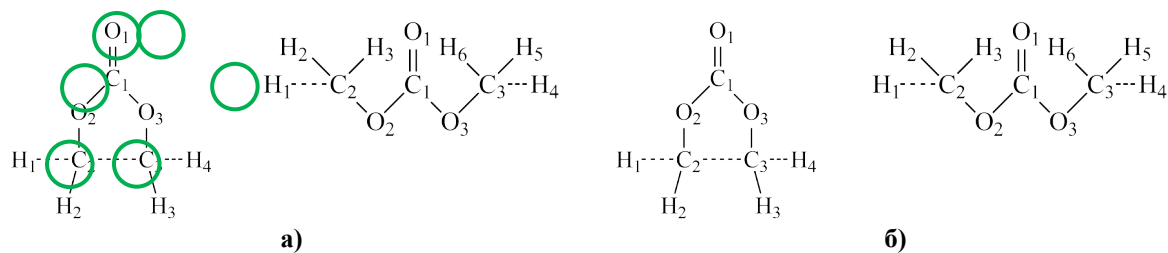


Рисунок 3. Координаційні центри EC та DMC для ФРР і ПКЧ а) катіон-розчинник; б) аніон-розчинник
Figure 3. EC and DMC coordination centers for RDF and RCN of a) cation-solvent; b) anion-solvent

ФРР та ПКЧ між Na^+ та атомами O_1 EC та DMC для всіх досліджуваних систем складу EC:DMC = 50:50 wt% представлені на Рисунок 4. Для систем із співвідношенням розчинників 30:70 та 15:85 були отримані такі самі результати.

З ФРР бачимо, що положення максимумів кривих, а також ширина піків залишаються однаковими при різних концентраціях солі. Також спостерігаємо високі та вузькі піки, що вказують на досить міцний зв'язок катіона з молекулами розчинника, про що також свідчить наявність плато на ПКЧ.

Дослідивши перший максимум ФРР ми можемо передбачити відстань між обраними двома атомами у першій сольватній оболонці. Так, для пари $\text{Na}-\text{O}_{1,\text{EC}}$ та $\text{Na}-\text{O}_{1,\text{DMC}}$ максимум функції спостерігається при 0.238 нм.

Положення першого мінімуму вказує на розмір першої сольватної оболонки і становить 0.361 у випадку пари $\text{Na}-\text{O}_{1,\text{EC}}$ та 0.371 для $\text{Na}-\text{O}_{1,\text{DMC}}$.

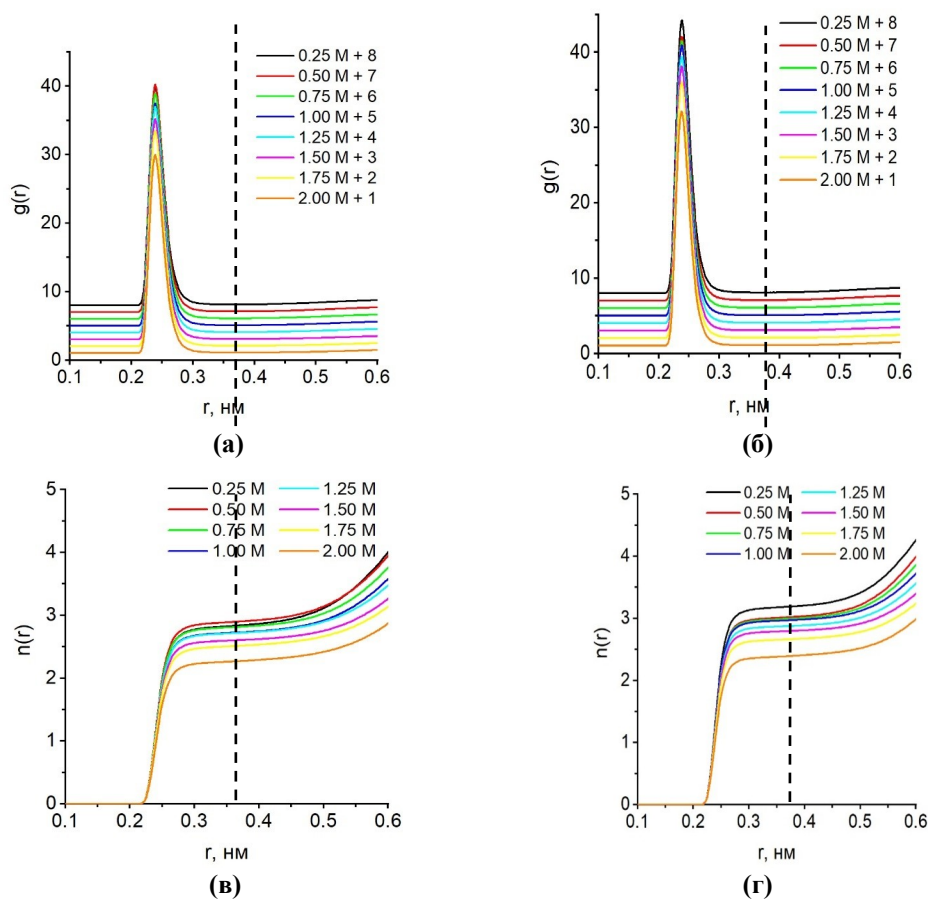


Рисунок 4. Функції радіального розподілу катіон-розчинник а) Na-O_{1,EC}, б) Na-O_{1,DMS} та поточні координаційні числа в) Na-O_{1,EC}, г) Na-O_{1,DMS}. Вертикальна пунктирна лінія відповідає першій сольватній оболонці.

Figure 4. Radial distribution functions of cation-solvent а) Na-O_{1,EC}, б) Na-O_{1,DMS} and running coordination numbers с) Na-O_{1,EC}, д) Na-O_{1,DMS}. The vertical dashed line corresponds to the first solvation shell.

За допомогою графіків поточного координаційного числа було визначено координаційні числа у парах іон-атом розчиннику. Для ФРР з диметилкарбонатом результати координаційних чисел вийшли більшими та становлять від 3.2 до 2.4, у той час як для ФРР з етиленкарбонатом КЧ варіюються від 2.9 до 2.3 зі збільшенням концентрації.

На Рисунку 5 представлені ФРР та ПКЧ між атомами Фосфору аніону PF₆⁻ та атомами C₂ ЕС та DMS для всіх досліджуваних систем зі складом розчинника 50:50.

Варто зазначити, що у цьому випадку як відстані між атомами, так і координаційні числа приймають більші значення. Останні варіюються у межах 5.1 - 4.1 для ФРР з ЕС та 3.4 – 2.9 для ФРР з DMS.

Проте, на відміну від пар катіон-розчинник, на ФРР аніона з молекулами ЕС та DMS піки приблизно в три рази нижче, а також більш широкі. Це говорить про те, що аніони дуже слабо сольватовані цими розчинниками, про що свідчить і відсутність плато на ПКЧ.

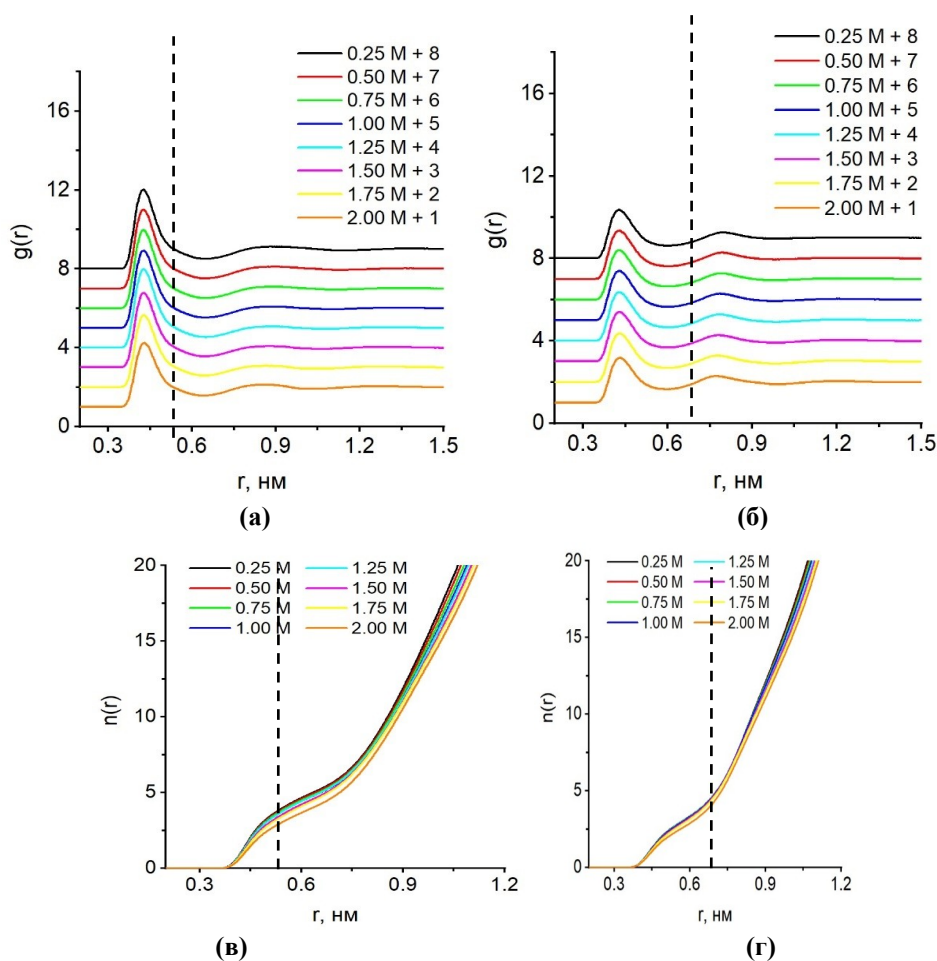


Рисунок 5. Функції радіального розподілу аніон-розчинник а) $\text{P-C}_{2,\text{EC}}$, б) $\text{P-C}_{2,\text{DMC}}$ та поточні координаційні числа в) $\text{P-C}_{2,\text{EC}}$, г) $\text{P-C}_{2,\text{DMC}}$. Вертикальна пунктирна лінія відповідає першій сольватній оболонці.
Figure 5. Radial distribution functions of anion-solvent a) $\text{P-C}_{2,\text{EC}}$, b) $\text{P-C}_{2,\text{DMC}}$ and running coordination numbers c) $\text{P-C}_{2,\text{EC}}$, d) $\text{P-C}_{2,\text{DMC}}$. The vertical dashed line corresponds to the first solvation shell.

Транспортні властивості. На першому етапі у якості транспортних властивостей було вивчено в'язкість та електропровідність (Рисунок 6 та 7).

Як ми бачимо, експериментально визначені величини в'язкості добре узгоджуються з розрахованими за допомогою МД моделювання, та їх зміна зі збільшенням концентрації відбувається майже експоненційно. У області всіх концентрацій нижчу в'язкість, має розчин зі співвідношенням $\text{EC:DMC}=15:85$ (wt %), а найвищу – $\text{EC:DMC}=50:50$ (wt %).

Зі збільшенням концентрації збільшується в'язкість, що перешкоджає збільшенню електропровідності за рахунок збільшення концентрації носіїв струму. У результаті спостерігається екстремальна залежність питомої провідності (яка прямо пропорційна концентрації носіїв струму) зі зміною концентрації. Збільшення концентрації носіїв струму та збільшення в'язкості фактично обумовлює різке падіння електропровідності в області концентрацій $\sim$ більше 1 моль/л.

Електропровідність – це величина, яка визначається за результатами МД моделювання із досить великою випадковою похибкою. З урахуванням рівня випадкової похибки у визначенні електропровідності отримані дані були описані найпростішою кривою з екстремумом – параболою, відповідно для всіх концентрацій максимум електропровідності приходить приблизно на концентрацію 1 моль/л.

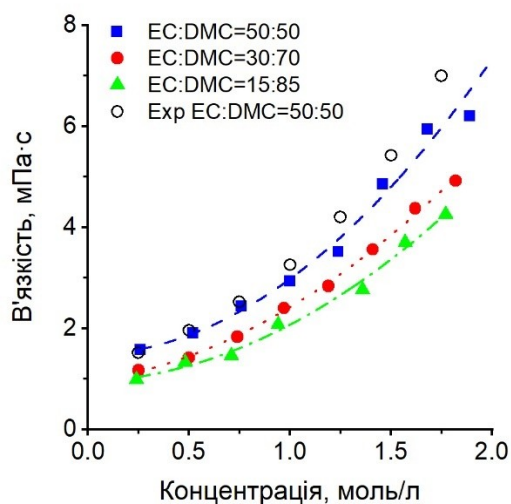


Рисунок 6. Концентраційна залежність в'язкості розчинів NaPF_6 у EC:DMC у порівнянні з експериментальною

Figure 6. Concentration dependence of viscosity of the solutions of NaPF_6 in EC:DMC in comparison with the experimental one¹²

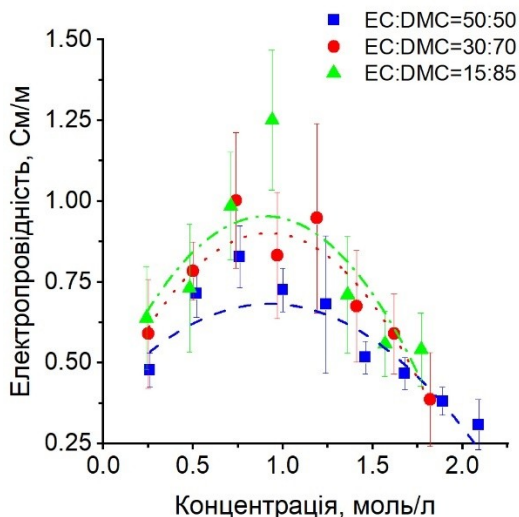


Рисунок 7. Концентраційна залежність питомої електропровідності розчинів NaPF_6 у EC:DMC

Figure 7. Concentration dependence of specific conductivity of the solutions of NaPF_6 in EC:DMC

Також, для вивчення транспортних властивостей досліджуваних розчинів, у ході молекулярно-динамічного моделювання були розраховані коефіцієнти дифузії (Рисунок 8).

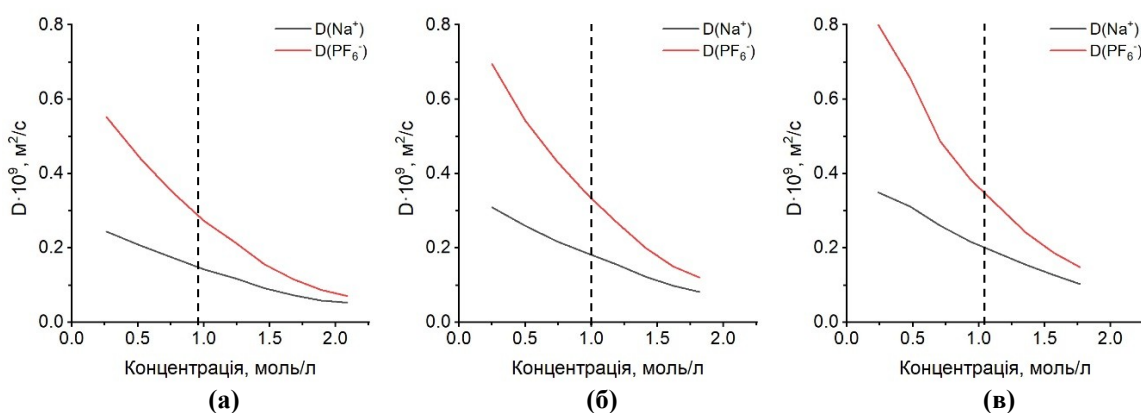


Рисунок 8. Залежність коефіцієнтів дифузії від концентрації NaPF_6 у EC:DMC а) 50:50 wt%; б) 30:70 wt%; в) 15:85 wt%.

Figure 8. Dependence of diffusion coefficients of NaPF_6 on concentration in EC:DMC а) 50:50 wt%; б) 30:70 wt%; в) 15:85 wt%.

Коефіцієнти дифузії прямо пропорційні рухливості іонів і чим вище коефіцієнт дифузії катіона в електролітному розчині, тим більше його число переносу, тобто тим краще використовувати такий електроліт в акумуляторі. У Таблиці 2 наведено результати розрахунку коефіцієнтів дифузії з випадковими похибками. Також нами було досліджено коефіцієнти дифузії Na^+ при концентрації 1 моль/л, оскільки саме ця концентрація відповідає максимуму електропровідності для кожної системи. З отриманих результатів бачимо, що у розчинах EC:DMC=30:70 та EC:DMC=15:85 коефіцієнт дифузії вище, ніж у EC:DMC=50:50, який традиційно використовується в акумуляторах.

Таблиця 2. Коефіцієнти дифузії іонів у системах NaPF₆ у EC:DMC
Table 2. Ion diffusion coefficients in systems of NaPF₆ in EC:DMC

Концентрація, моль/л	$D(\text{Na}^+) \cdot 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$D(\text{PF}_6^-) \cdot 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
EC:DMC (50:50 wt%)		
0.26	0.245±0.009	0.552±0.019
0.52	0.206±0.006	0.442±0.015
0.76	0.175±0.005	0.352±0.010
1.00	0.143±0.004	0.273±0.007
1.24	0.119±0.006	0.215±0.011
1.46	0.092±0.003	0.156±0.003
1.68	0.073±0.002	0.117±0.004
1.89	0.059±0.002	0.087±0.007
2.09	0.053±0.004	0.071±0.007
EC:DMC (30:70 wt%)		
0.25	0.309±0.024	0.695±0.048
0.50	0.260±0.006	0.548±0.012
0.74	0.218±0.016	0.433±0.027
0.97	0.186±0.005	0.344±0.012
1.19	0.155±0.010	0.270±0.008
1.41	0.123±0.008	0.200±0.011
1.62	0.098±0.007	0.150±0.009
1.82	0.082±0.003	0.120±0.007
EC:DMC (15:85 wt%)		
0.24	0.350±0.024	0.800±0.049
0.48	0.312±0.021	0.658±0.032
0.71	0.260±0.014	0.486±0.028
0.94	0.217±0.010	0.384±0.021
1.36	0.155±0.004	0.241±0.013
1.57	0.127±0.006	0.187±0.008
1.77	0.103±0.004	0.148±0.009

Висновки

За допомогою молекулярно-динамічного моделювання у роботі було досліджено три системи сіль – бінарний розчинник, які потенційно можна використовувати у натрій-іонних акумуляторах. Обрані моделі молекул розчинника та іонів добре відтворюють експериментальну залежність величини густини та в'язкості.

Аналіз функцій радіального розподілу та поточних координаційних чисел показав, що, на відміну від аніонів, катіони добре сольватовані молекулами розчинників. Катіон натрію краще сольватується диметилкарбонатом, а поточні координаційні числа варіюються у межах від 2.4 до 3.2.

Дослідження транспортних властивостей показало, що максимальна електропровідність електроліту NaPF₆ – EC – DMC відповідає 1М розчину NaPF₆ у змішаному розчиннику EC:DMC у межах від 30:70 до 15:85 (wt %) та становить 0.90-0.95 См/м. Коефіцієнт дифузії Na⁺ у 1М розчині електроліту досягає більших значень для системи EC:DMC=15:85 та дорівнює $0.22 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Подяки

Автори вдячні МОН України за фінансову підтримку в межах базового фінансування за НДР № 0121U112886. Комп'ютерні розрахунки були проведені з використанням розрахункового ресурсу *Dell EMC PowerEdge R740 supercomputer* Центру колективного використання наукового обладнання "Лабораторія мікро- та нано-систем, нових матеріалів та технологій" МОН України в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна а також *Azzurra HPC center, Université Côte d'Azur, Nice, France*.

References

1. Kim, T.; Song, W.; Son, D.-Y.; Ono, L. K.; Qi, Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *Journal of Materials Chemistry A* 2019, 7 (7), 2942-2964. <https://doi.org/10.1039/C8TA10513H>
2. Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; Amine, K. 30 years of lithium-ion batteries. *Advanced Materials* 2018, 30 (33), 1800561. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
3. Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews* 2017, 46 (12), 3529-3614. <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>
4. Adelhelm, P.; Hartmann, P.; Bender, C. L.; Busche, M.; Eufinger, C.; Janek, J. From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium–air and sodium–sulfur batteries. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2015, 6 (1), 1016-1055. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.105>
5. Hong, S. Y.; Kim, Y.; Park, Y.; Choi, A.; Choi, N.-S.; Lee, K. T. Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions. *Energy & Environmental Science* 2013, 6 (7), 2067-2081. <https://doi.org/10.1039/C3EE40811F>
6. Vaalma, C.; Buchholz, D.; Weil, M.; Passerini, S. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nature Reviews Materials* 2018, 3 (4), 1-11. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.13>
7. Delmas, C. Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research. *Advanced Energy Materials* 2018, 8 (17), 1703137. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703137>
8. Ponrouch, A.; Monti, D.; Boschini, A.; Steen, B.; Johansson, P.; Palacín, M. R. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3 (1), 22-42. <https://doi.org/10.1039/C4TA04428B>
9. Kim, H.; Kim, H.; Ding, Z.; Lee, M. H.; Lim, K.; Yoon, G.; Kang, K. Recent progress in electrode materials for sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials* 2016, 6 (19), 1600943. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600943>
10. Kim, S. W.; Seo, D. H.; Ma, X.; Ceder, G.; Kang, K. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials* 2012, 2 (7), 710-721. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200026>
11. Wang, L. P.; Yu, L.; Wang, X.; Srinivasan, M.; Xu, Z. J. Recent developments in electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3 (18), 9353-9378. <https://doi.org/10.1039/C4TA06467D>
12. Monti, D.; Jónsson, E.; Boschini, A.; Palacín, M. R.; Ponrouch, A.; Johansson, P. Towards standard electrolytes for sodium-ion batteries: physical properties, ion solvation and ion-pairing in alkyl carbonate solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2020, 22 (39), 22768-22777. <https://doi.org/10.1039/D0CP03639K>
13. Chayambuka, K.; Cardinaels, R.; Gering, K. L.; Raijmakers, L.; Mulder, G.; Danilov, D. L.; Notten, P. H. An experimental and modeling study of sodium-ion battery electrolytes. *Journal of Power Sources* 2021, 516, 230658. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230658>
14. Hakim, L.; Ishii, Y.; Matsumoto, K.; Hagiwara, R.; Ohara, K.; Umebayashi, Y.; Matubayashi, N. Transport properties of ionic liquid and sodium salt mixtures for sodium-ion battery electrolytes from molecular dynamics simulation with a self-consistent atomic charge determination. *The Journal of Physical Chemistry B* 2020, 124 (33), 7291-7305. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04078>
15. Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews* 2004, 104 (10), 4303-4418. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
16. Vignarooban, K.; Kushagra, R.; Elango, A.; Badami, P.; Mellander, B.-E.; Xu, X.; Tucker, T.; Nam, C.; Kannan, A. M. Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, 41 (4), 2829-2846. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.090>
17. Ponrouch, A.; Marchante, E.; Courty, M.; Tarascon, J.-M.; Palacín, M. R. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science* 2012, 5 (9), 8572-8583. <https://doi.org/10.1039/C2EE22258B>
18. Kalhoff, J.; Eshetu, G. G.; Bresser, D.; Passerini, S. Safer electrolytes for lithium-ion batteries: state of the art and perspectives. *ChemSusChem* 2015, 8 (13), 2154-2175. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500284>

19. Landesfeind, J.; Hosaka, T.; Graf, M.; Kubota, K.; Komaba, S.; Gasteiger, H. A. Comparison of ionic transport properties of non-aqueous lithium and sodium hexafluorophosphate electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* 2021, 168 (4), 040538. <http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/abf8d9>
20. Kalugin, O.; Volobuev, M.; Kolesnik, Y. V. MDNAES: the program set for computer modelling of ion-molecular systems by using molecular dynamics method. *Kharkov University Bulletin* 1999, 454, 58-79.
21. Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics* 2007, 126 (1). <https://doi.org/10.1063/1.2408420>
22. Berendsen, H. J.; Postma, J. v.; Van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics* 1984, 81 (8), 3684-3690. <https://doi.org/10.1063/1.448118>
23. Haile, J. M. *Molecular dynamics simulation: elementary methods*; John Wiley & Sons, Inc., 1992. ISBN:978-0-471-81966-0
24. Haberlandt, R.; Fritzsche, S.; Peinel, G. *Grundlagen und Anwendungen*. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH 1995, 19. <https://doi.org/10.1007/978-3-322-90870-4>
25. Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society* 1996, 118 (45), 11225-11236. <https://doi.org/10.1021/ja9621760>
26. Canongia Lopes, J. N.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108 (6), 2038-2047. <https://doi.org/10.1021/jp0362133>
27. Dudarev, D.; Holubenko, Y.; Jallah, R.; Kalugin, O. Microstructure and transport properties of lithium hexafluorophosphate solutions in binary mixture of dimethyl carbonate with ethylene carbonate from molecular dynamics simulation. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series* 2024, (42), 23-37. <https://doi.org/10.26565/2220-637X-2024-42-03>

Надіслано до редакції 03.10.2024

Прийнято до друку 19.12.2024

A.V. Borovyk, Y.V. Kolesnik, O.M. Kalugin. Structure and Transport Properties of NaPF_6 Solutions in Mixtures of Ethylene Carbonate with Dimethyl Carbonate for Sodium-Ion Batteries: MD Simulation

V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Inorganic chemistry department, 4 Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

Sodium-ion batteries (SIBs) have the potential to become new efficient electrical energy storage devices. However, at the moment, the main problem is the lack of a clear technology for their production. For the industrial production of SIBs, it is necessary to develop cathode and anode materials, as well as to choose the optimal composition of the electrolyte. For this purpose, using molecular dynamics modeling methods, we calculated the density, viscosity, electrical conductivity, and diffusion coefficients for NaPF_6 systems in the binary solvent EC:DMC (15:85 wt%, 30:70 wt%, and 50:50 wt%), and their structural properties were also considered.

The structure of the solvation shell of cations and anions was studied within the framework of radial distribution functions and current coordination numbers. The results indicate a more structured solvation shell of Na^+ cations than of PF_6^- anions.

The study of transport properties showed that the most suitable electrolytes for the production of sodium-ion batteries are systems in which EC:DMC=15:85 wt%. This is due to the fact that the electrolyte of this particular composition showed the lowest viscosity values in the region of all concentrations, as well as the highest values of electrical conductivity. The Na^+ diffusion coefficients for this system also reach the highest values compared to electrolytes of other compositions, which is a convincing argument for its future use in sodium-ion batteries.

Key words: molecular dynamics simulations, sodium-ion batteries, sodium hexafluorophosphate, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, structural properties, transport properties, MDNAES.

Received 03.10.2024

Accepted 19.12.2024

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 43 (66), 2024